

カルコゲナイドガラスの光誘起体積変化

岐阜大学工学部 嶋川晃一

ブダペスト経済工科大学理論物理学科, 東京工芸大学工学部 Kugler Sandor

§1 はじめに

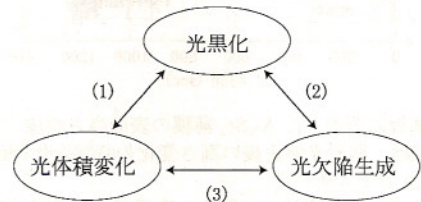
カルコゲナイドガラスとは構成元素にⅥ族の S, Se, Te などの原子を含むガラス状物質(たとえば, Se , As_2Se_3 , As_2S_3 など)に対して名付けられ^{*1}, 同じⅥ族の O_2 を含むシリカガラス(SiO_2)と呼ばれる酸化物ガラスとの間に一線が画されている. この線幅は結構大きく, 歴史的には“カルコゲナイド社会”と“酸化物社会”は同じガラス系にありながら, 相分離状態にあったといえよう. 理由のひとつはカルコゲナイドガラスのバンドギャップが 2.5 eV をそれほど超えない半導体(能動性)の範疇にあり, 酸化物ガラスのそれは 3 eV を超える透明な絶縁体(受動性)であることによる. 最近, “酸化物社会”に日本発の大きな革命が起き, シリカガラスなどの酸化物がオプトエレクトロニクスや半導体の分野に大きなインパクトを与えている¹⁾.

カルコゲナイドガラスは旧くはゼロックスの名で知られる電子写真の材料であるが, 近年, なだれを利用した超高感度撮像管(NHK)²⁾, 医療用 X 線デジタルイメージセンサー(マンモグラフィと呼ばれる, 乳ガン検出に威力を発揮)³⁾, として市場に出ている. これらは Se を用いている. 一方, GeSbTe 合金などを用いた, 書き込み消去可能な DVD 材料(パルス光によって局所的加熱熔融(液体)を通して, ガラスと結晶状態の遷移を利用: ガラスと結晶間の光反射の違いを 0, 1 のメモリに置き換える)⁴⁾など大きな市場が展開している. しかし, これらのデバイスを構成する材料が, カルコゲナイドガラス薄膜であることはあ

まり知られていないように思われる.

さて, カルコゲナイドガラスにはバンドギャップ程度の光照射によってバンドギャップの減少, その結果, 光透過率が減少する特有な現象がある. この現象はガラス転移温度近傍の温度で熱処理すると元に戻る可逆現象であり, 光黒化(photo-darkening)と呼ばれ⁵⁾, 長い間われわれを魅了し続けている^{6~8)}. 光黒化は先に述べた DVD のような結晶とガラス状態との相変化を伴わないので, ナノ秒スケールでの光黒化と消去が実現できれば⁹⁾, 現 DVD より高密度の光メモリが実現できそうである. 光黒化には光膨張が伴って観察されており, 熱処理によってこの膨張も元に戻る¹⁰⁾. 一方, 水素化アモルファスシリコン^{11,12)}と同様に光誘起欠陥生成も報告されている⁷⁾.

第 1 図にカルコゲナイドガラスで観察される主要な光誘起現象の“三角関係”を示す. (1) 光黒化と光体積変化, (2) 光黒化と光欠陥生成, (3) 光体積変化と光欠陥生成との相互関係はまだはっきりしていない¹³⁾. 本稿ではカルコゲナイドガラスにおける光誘起体積変化の最近の実験結果^{14,15)}や分子動力学計算の結果¹⁶⁾を紹介し, (1) の関係である光黒化との因果関係を検証したい.



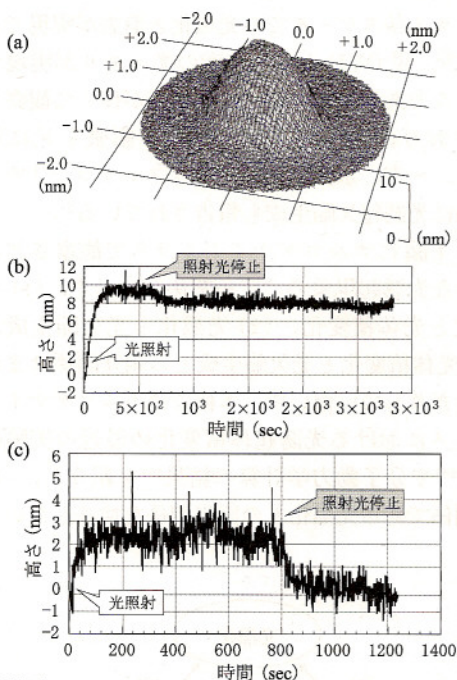
第 1 図
光黒化, 光体積変化(膨張), 欠陥生成の相互関係.

*1 これらのガラスは熔融した液体状態から急冷したインゴット状, あるいは熱蒸着によって薄膜状に作製できる.

§2 実験結果の概要

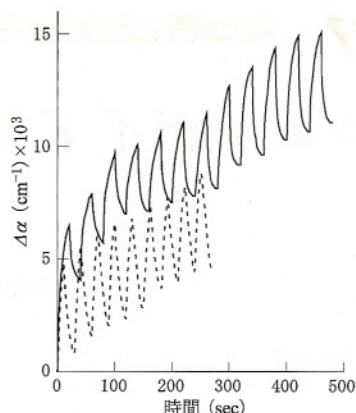
2.1 光体積膨張(PVC)と光黒化(PD)の その場観察

構造と電子状態は密接に関係するので、「膨張という体積変化が電子状態を、光透過率が減少するように変化させる」と考えるのが自然であろう。したがって、光黒化と光膨張に直接の関係があると考え、光黒化現象を“光構造変化”の総称で呼んできた。ところが、圧力下で体積膨張を抑えても光黒化が起きることや⁶⁾、それらの熱アニールの性質が違う(光黒化が消えても体積膨張は残る)¹⁷⁾ことから、両者は互いに関連しつつも別の原因をもつと考えられるようになってきた¹⁸⁾。これまでの多くの実験は主にバンドギャップ光照射後の変化を調べることに力点がおかれてきた。しかし、光体積膨張と光黒化の因果関係を議論する場合、



第2図

- (a) Si 基板上に蒸着した As_2Se_3 薄膜の表面高さ画像。
 (b) 光照射, 照射光停止後の高さ変化の時間変化(画像の頂点でモニター)。
 (c) Si 基板上に蒸着した Se 薄膜の光照射, 照射光停止後の高さ変化の時間変化。 As_2Se_3 の場合と異なり, 光照射停止後にはほとんど元の状態に戻る。



第3図

As_2Se_3 薄膜の光照射時間と光吸収係数の変化分 $\Delta\alpha$ の関係。実線は 50 K, 破線は 300 K における実験結果を示す。ここで、 $\Delta\alpha$ は次のように定義されている： $\Delta\alpha = (-1/d) \ln(T/T_0)$ 。 d は試料の厚さ、 T は任意の時間における光透過率で T_0 は光照射前の透過率の初期値である。

両者の時間変化を観察するほうが望ましい。

PVC と PD がどのようなスケールで起きるのか、実験や理論計算の詳細は後述することにして、最初にこれらの現象の全体像を紹介したい。光膨張の一例を As_2Se_3 薄膜の表面高さ変化として観察した様子を示す。光照射 ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 86 mW/cm^2) は空气中、室温で行われている。高さ変化を視覚化したものを第2図(a)に、光照射時間と高さ変化の数値を同図(b)に示す¹⁹⁾。高さ方向のスケール (nm) は水平方向 (膜表面) (mm) に対して拡大して描いていることに注意：水平方向をサッカー場に例えると、芝の長さ 1 mm の成長をモニターしたことになる。光強度にももちろん依存するが、図(b)に示すように100秒くらいかけてゆっくり膨張が起き、飽和値に達する。光照射を止めると、いくらか元に戻るが準安定膨張が残る。図(c)には Se に対する高さの変化を示す。この場合、光膨張は光照射中のみ観察される。

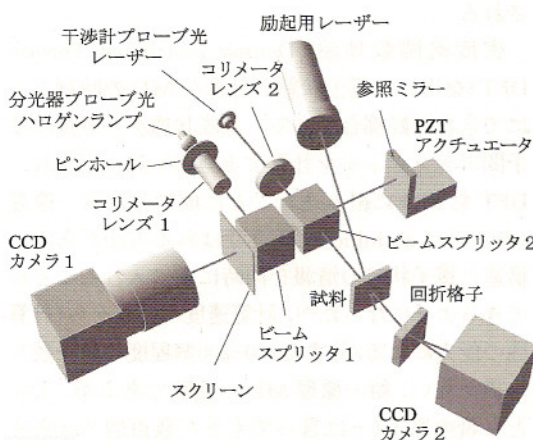
次に PD の特徴を示す。第3図は同じ As_2Se_3 膜における光吸収係数の変化分 $\Delta\alpha$ と光照射時間の関係を示す²⁰⁾。光励起は Ar レーザー (541 nm), 光透過率は He-Ne レーザー (635 nm) でプローブしており、PVC とは独立に測定されたものである。真空中で 50 K (実線) と 300 K (破線) の温度で測定されている。低温では PD の大きさが大き

くなる。また、励起光の ON, OFF に従って $\Delta\alpha$ も増加と減少を繰り返すが、光膨張と同様に元の光照射前の状態に戻ることはない(準安定状態)。この準安定 PD は時間と共に大きくなる。

実験結果は次の 2 点に要約される：(i) PVC と PD は共に光照射中の“過渡状態”と光遮断後の“準安定状態”をもつこと、(ii) PD は低温でより大きくなる現象であることである(PVC の実験はまだ低温では行われていないが、おそらく PD と同様に低温で大きくなることを予想している)。ここまで、確かに PVC と PD のダイナミクスはそれぞれ理解できるようになったが、PVC と PD の直接的因果関係に言及できていない。直接的因果関係を調べるためには、PD と PVC の同時その場観察が要求される。

2.2 PVC と PD の同時その場観察

第 4 図は上記目的に合うように開発した装置システム(光学系)の概要を示す^{15,21,22)}。ここでは体積変化は表面高さの変化として捉えることにした。測定の基本は、プローブ光(波長 405 nm の DPSS レーザー)をビームスプリッターにより半分は参照ミラーにより反射し、残り半分はサンプル表面に直進し、反射光をビームスプリッターで再び重ね合わせて干渉を起こし、スクリーンに干渉縞をつくる。これを CCD カメラ 1 で観察する位相シフト干渉法と呼ばれるものである。一



第 4 図
光体積変化(PVC)と光黒化(PD)の同時その場観察のための光学系を含むシステム概略図。

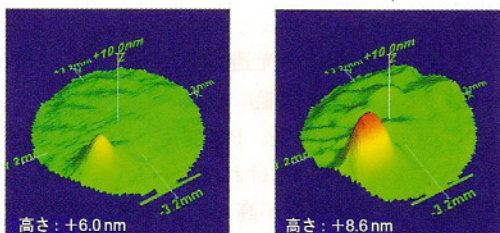
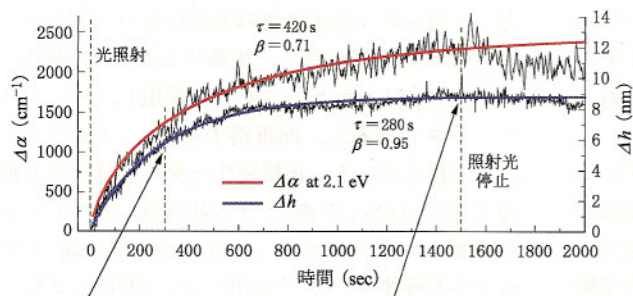
方、光透過率の変化は透過光波長をバンドギャップ近傍でできるだけ広く観察するため(近赤外、プローブ光はハロゲンランプを採用し、ビームスプリッターを通し、回折格子を経て、CCD カメラ 2 で捉えている。体積変化と黒化を誘起する励起光源は As_2Se_3 や Se ガラス状薄膜(アモルファス薄膜)のバンドギャップに近い 635 nm (1.95 eV) の半導体レーザーを用いた。CCD 1, 2 からの画像データはコンピュータに取り込まれ、4 分の 1 秒毎の体積変化と光透過率(550 nm から 850 nm の範囲)の観察を可能にした。

PVC 測定への熱膨張、PD 測定への熱(温度上昇)の影響を極力避けなければならない。可視、近赤外領域での光透過率が高く、かつ熱伝導度の大きいサファイア基板を用いることにした。通常の実験条件下では温度上昇は $2^\circ C$ くらいに抑えられており^{21,22)}、温度上昇の影響はここでは考えなくてもよく、ほぼ純粋に光体積膨張と考えてよい。カルコゲナイドガラスが光加工できること(光流動性)そして低温ほど光流動性が高まるという興味ある報告²³⁾もあることをここに付け加えておきたい。

As_2Se_3 薄膜における光誘起高さ変化 Δh と光吸収係数 $\Delta\alpha$ の同時その場観察の代表的結果を第 5 図に示す^{15,22)}。ここで、 $\Delta\alpha$ はバンドギャップ (1.8 eV) より大きい 2.10 eV のエネルギーでモニターしている。光照射後 300, 1500 秒後のモニター高さ画像も示す。 Δh と $\Delta\alpha$ の時間変化はそれぞれ次の拡張指数関数で表現できる：

$$y = A \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} \right], \quad (1)$$

ここで、 A は飽和値、 τ は実効反応時間、 β は分散パラメータとよばれ 1 より小さな値をとる。ちょうど 1 のときが指数関数である。 Δh に対しては β がほぼ 1 で $\tau = 280$ s である。 $\Delta\alpha$ に対して、 $\beta = 0.71$ で $\tau = 420$ s である。これは光膨張が時間と共に指数関数的に、そして光黒化が拡張指数関数的に変化することを示している。さらに、光膨張がほぼ止まっても(飽和)光黒化がまだ進んでいることを意味している。この実験結果は PVC と PD の間に一对一の直接的相関が無いことを示唆している。



第6図にはバンドギャップ近傍でのいくつかの光子エネルギーで $\Delta\alpha$ の時間に対する変化を示す(比較のため、前述の2.10 eVに対するデータも含ませた)。すべてのエネルギーで拡張指数関数に従う。第1表に式(1)と実験データのフィッティングから得られるパラメータ、 τ と β をまとめてある。バンドギャップより大きな高い光吸収を示す光子エネルギーでは実効反応時間も大きく、 $\Delta\alpha$ の飽和値も大きくなる。

§3 分子動力学法による光誘起体積変化の予測

3.1 分子動力学法の概観

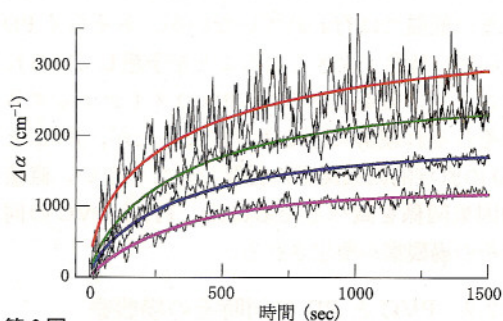
計算結果を示す前に分子動力学法の概略について紹介しておきたい。 N 粒子系のニュートンの運動方程式(N 元連立微分方程式)を与えられた相互作用ポテンシャルのもとで、フェムト秒スケールの短い時間間隔で原子位置などを決めていく方法を分子動力学(Molecular Dynamics; MD)法と呼んでいる²⁴⁾。積分はVerletアルゴリズム²⁵⁾が通常良く用いられ、時間ごとの原子位置を次のように決める：

$$r(t+dt) = 2r(t) - r(t-dt) + r''(t)(dt)^2 + O[(dt)^4]. \quad (2)$$

ここで相互作用ポテンシャルをどのように決める

第5図

As₂Se₃ 薄膜の光誘起高さ変化 Δh と光吸収係数 $\Delta\alpha$ の時間変化。励起光(635 nm)の強度は100 mW/cm²。 $\Delta\alpha$ はバンドギャップ(1.78 eV)より大きい2.10 eVのエネルギーでモニターした。光照射後300, 1500秒後の表面高さ画像も示す。



第6図

バンドギャップ近傍の光子エネルギー(モニター光)に対する $\Delta\alpha$ の時間変化。上から、2.21 eV, 2.10 eV, 2.00 eV, 1.85 eVである。

第1表 拡張指数関数に現れる物理パラメータ。

	2.21 eV	2.10 eV	2.00 eV	1.85 eV
τ (s)	480	420	380	370
β	0.55	0.71	0.86	0.89

かが問題となる。実験に合うような経験的ポテンシャルか、あるいは量子論的ポテンシャルが選択される。

密度汎関数理論(Density Functional Theory; DFT)を用いた電子状態の計算がMDの時刻ごとにできれば好都合である。基底状態から直接に原子間ポテンシャルを計算する方法が編み出され、DFTをMDに組み込むことに成功した第一原理(あるいはab initio)MDと呼ばれる方法があり、構造と電子状態の情報を同時に手に入れることができるようになった²⁶⁾。計算速度の制限から(計算機の能力によるが)まだ100-200個程度の原子数しか扱えない。第一原理MDの範疇であるが、もっと多量の原子(とは言ってもまだ数百個ではあるが)を扱う強結合(tight-binding)モデルを組み合わせた強結合MD(TBMD)が開発され、結晶

成長を含む動力学を扱うことも可能となり、アモルファスカーボン²⁷⁾、アモルファスシリコン^{28,29)}、フラーレン³⁰⁾などの構造研究に役立っている。構造研究には TBMD 法の実用的価値が大きい。

3.2 強結合 MD(TBMD)法による 光誘起構造変化の理論予測

TBMD を使ったわれわれの計算結果を紹介する前に、As₂S₃ ガラスの光誘起現象の起源を議論した興味ある理論計算結果に触れておこう：As₂S₃ ガラスの局所構造を模擬した AsS₃ ユニットからなるクラスター(10 個程度の原子数)を用いた分子軌道計算(エネルギーの計算)で^{31,32)}、このクラスターに励起電子 1 個が捕獲されるとクラスター中の As-S 結合の一つが切断され 2 配位の As と 1 配位の S 構造が出現する。次に、電子を一個余分にもったこのクラスターが正孔と再結合(正孔の捕獲)するとき、励起前の元の構造に戻らず 5 配位の As を含む As-As 結合が出現する*2。As-As 結合の出現はラマン散乱の実験結果³³⁾とも合致する。As-As(σ^*)結合は As-S(σ^*)結合に比べて低エネルギーにあるので(バンドギャップが小さくなるのと等価)、光黒化の原因になるとの主張である。

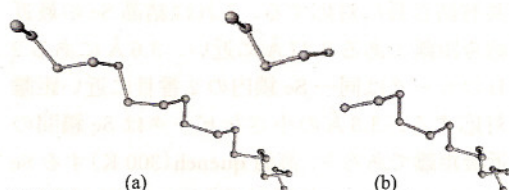
PD や PVC は室温付近では単体の Se より As₂Se₃ や As₂S₃ 合金で大きな変化を示すことが知られている⁶⁾。したがって、これまで行ってきた実験のほとんどがこれらの合金材料を用いている。TBMD 計算も、したがって、これらの合金材料で行えば良いが、相互作用ポテンシャルを決めるのが容易でない。それゆえ、単純な構造をとるであろう Se を光励起したときに何が起きるかを TBMD 法で調べることにした¹⁶⁾。したがって、前節 (§2)で紹介した実験結果(主として As₂Se₃)との比較が十分できないことを断っておきたい。

さて、光励起とは HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) の電子を LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) に加えることである。この方法は最初に 8 員環イオウ(S)で DFT 理論

を使って計算されており³⁴⁾、8 員環が開裂することが示された。良く知られるように、S や Se の HOMO 軌道は孤立電子対から形成されており、HOMO 軌道は“結合軌道”ではない。LUMO 軌道は反結合軌道なので、この軌道への電子の追加は結合の不安定性を増し結合の切断をもたらすことがわかる。われわれは TBMD 法でも Se 8 員環や Se 鎖が開裂することを確認した^{16,35)}。18 個の Se 原子からなる Se 鎖の一例(300 K)を第 7 図に示す。(a)は光励起前、(b)は HOMO 電子励起後である。

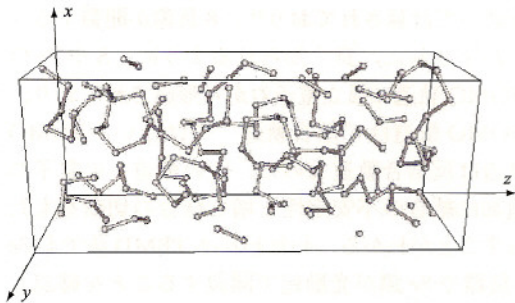
次にもっと大きな Se 原子群を取り扱う。162 個の Se を $12.78 \text{ \AA} \times 2.96 \text{ \AA} \times 6.69 \text{ \AA}$ (xyz) の立方体(セル)に入れる、いわゆる“cook and quench”法で Se 構造を組み立てるが、 xyz 方向で周期的境界条件を満たすようする。ここで ATOMDEP と呼ぶコードを採用した。このコンピュータコードはアモルファスカーボン³⁵⁾やシリコン³⁶⁾の構造を作り出すのに役立っている。Se 間の相互作用は Molina ら³⁷⁾によって開発された TB モデルである。前述の Verlet アルゴリズムを用い、2 fs 間隔で Se 原子の挙動を追うことにした。

最初の 300 MD ステップはシステムの温度を 500 K に保つ。これは熔融状態で Se 位置をランダムにする目的である。続く 2200 MD ステップで温度を 700 K から 250 K に下げ凝縮相にもっていく。最終温度は 20 K にし、500 MD ステップ(1 ps)の間原子を緩和させる。ここで光励起が引き起こす体積変化をモニターするために、 z 方向を自由にする必要がある(周期的境界条件を満たすのは xy の 2 方向だけとなる)。それゆえ、再び 20 K にて 40000 MD ステップ(80 ps)の間、系



第 7 図
(a) TBMD 法によって作り出された 18 個の Se からなる鎖構造(光照射前)。
(b) 光励起(HOMO 軌道から電子 1 個を LUMO 軌道に移す)後の Se 鎖構造。Se 鎖の切断が生じる。

*2 As₂S₃ ガラスでは、光励起前はすべて As-S の異種結合からなると考えている。



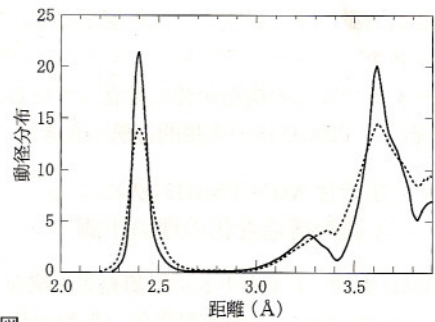
第8図 TBMD法によって作り出された162個のSeからなるアモルファス構造(光照射前).

を緩和させることにした. このような構造を30個用意した.

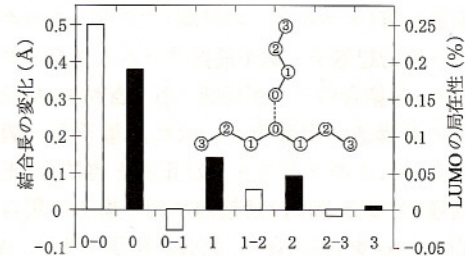
でき上がったSe構造の一例を第8図に示す. いくつかのリング(環)や, 3配位のSeがある(鎖が枝分かれ). Seは基本が2配位であるが, 凝縮途中で1配位のSe(終端)の他に孤立対電子も巻き込んで3配位Seが出現するものと思われる. これらの配位は負の相関エネルギーをもつ, いわゆる価電子交換対(valence alternation pair; VAP)であるかどうかはわからない^{12,13}.

2配位から外れる形態のものを配位欠陥と呼ぶことにすれば, これらは3-12%存在し(密度では約 10^{20} cm^{-3}), 実際のアモルファスSeで観察されている欠陥密度($10^{16}-10^{17} \text{ cm}^{-3}$)よりはるかに多い. これはTBMD計算に用いたセルが小さいため「表面」の影響が大きいことによるだろう. 密度は20 Kで $3.95-4.19 \text{ g/cm}^3$ ある(実測値は 4.29 g/cm^3). 第9図にTBMD計算で得た動径分布関数(radial distribution function; RDF)を示す. 実線は20 Kで, 破線は300 Kでquenchした構造に対応する. 2.4 \AA の最初のピークはSe-Seの共有結合長に対応する. これは結晶Seの最近接結合距離である 2.37 \AA に近い. 3.6 \AA にある2番目のピークは同一Se鎖内の2番目に近い距離に対応する. 3.3 \AA の小さなピークはSe鎖間の最近接距離であろう. 高温quench(300 K)するSeではこれらのピーク位置がほけている(拡がる).

光励起の準備がようやく整った. 電子と正孔が光励起の直後にフェムト秒の時間スケールで空間的に十分離れてくれば(電子と正孔のクーロン



第9図 TBMD法で作られたSeの動径分布関数(第8図に対応する). 実線は20 K, 破線は300 Kに対するもの.



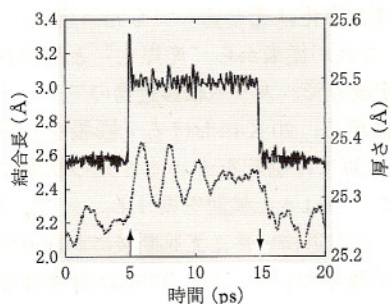
第10図 LUMOに電子1個を加えたときの, 平均結合長の変化とLUMO電子の局在性. 挿入図の0-0間の破線は結合切断を示す. 横軸の0は基点になるSe原子位置(背番号)で0-0はそれら背番号をつけた原子間のLUMOを表わす.

相互作用をここでは考えない), TBMD計算をそれぞれ, (i) LUMOに余分に電子を1個加える, (ii) HOMOから電子を取り去る(正孔を加える), の場合に分けて行うことができる.

(i)の場合から結果を見てみよう. 結合の切断が期待されたように起きる. LUMO電子の局在性と結合長の変化を調べると, 第10図のようになる. 塗りつぶした棒グラフがLUMO電子の平均局在性(%), 白抜き棒が平均の結合長の変化(Å)である(+が増加, -が減少). 横軸の0, 1, 2, 3は挿入図に示すような原子位置を基点にとった最近接, 次近接のSeを示す. 0-0, あるいは0-1などはそれらの背番号をつけたSe原子間の結合を表わす. 挿入図の点線に示すように, 2配位と3配位のSeを結ぶ共有結合が切断され(ここを基点にとってある), 1配位と2配位の結合に変化する($\text{Se}_2 + \text{Se}_3 \rightarrow \text{Se}_1 + \text{Se}_2$). 図に示すように,

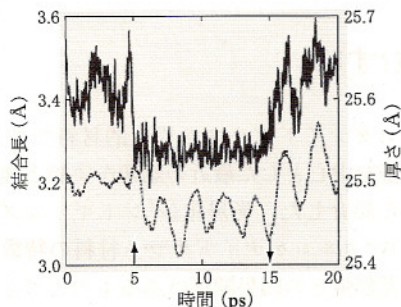
Se₂-Se₃(背番号0)のLUMOの局在性が最も強い。これはこのような場所のLUMOに電子が加わることにより結合長が0.5 Å延び、結合の切断に至ることを意味している。別の言葉でいえば、反結合軌道であるLUMOが電子を受け取ればその結合が弱くなるということである(究極的に切断)。注意深く図をみると、結合切断をした隣の結合(0-1)は短くなり、さらに次の隣(1-2)が長くなる周期を繰り返す、徐々にその変化がなくなることがわかる。これは局在性の強い結合の隣の局在性が弱くなるということである。

第11図は0-0結合長と厚みの時間変化の一例を示す。励起のONとOFFの時刻を矢印で示してある。励起前の5 psで結合長は2.55 Åである。これはSe₂-Se₃間の結合のため正規Se₂-Se₂の長さの2.4 Åより長い。それゆえ、この結合はもともと他の部分に比較して弱い結合である。光励起によって、この結合はさらに3 Åまで長くな



第11図

LUMOに電子を1個与えた場合の結合長と厚みの時間変化。時間軸上の矢印は光励起のONとOFFをそれぞれ示す。



第12図

HOMOから電子1個を取り去る場合の結合長と厚みの時間変化。時間軸上の矢印は光励起のONとOFFをそれぞれ示す。結合長はこの場合Se鎖間の距離である。

る(約17%の増加)。このことによる結合エネルギーの減少は0.24 eVと見積もられた。光励起をやめると(LUMO電子を取り去ると)元の状態に戻ることがわかる。点線で示すのはセルの大きさの変化、つまり厚み方向の変化である。厚みの評価はz方向のセルの大きさではなく、質量中心で評価するので、セルの大きさより5 Å程度小さくなる。ダンピング振動を繰り返し10 psの間で25.22 Åから25.35 Åまで増加する。これは光膨張である。増加率は0.5%程度で結合長の変化率よりはるかに小さい。

次に、この系に正孔を1個加える(HOMOから電子を取り去る)(ii)の場合の一例を第12図に示す。この場合、Se鎖間(前述のSe鎖内の変化ではないことに注意!)の平均長3.4 Åが3.25 Åと短くなっている(約4%の減少)。厚みも25.5 Å付近から約0.2%減少する(光収縮)。これらはHOMOが局在しているSe原子近傍で常に起きる。HOMOは1配位Seの所で局在性が強いので、1配位と2配位Seの間でSe鎖間結合(Se_{1,0}+Se_{2,0}→Se_{1,1}+Se_{2,1})が起きているのがTBMD計算で示された。ただし、この鎖間結合は(i)で述べた完全3配位Seではなく、フローティング結合のような非常に弱い結合である。結合エネルギーはこれに伴って0.042 eV増加する。

このように、膨張と収縮が同時に起きるので、この差し引きが実際に観察されることになる。ここではそれらの差し引きが0.3%であり、実験で報告されている値(0.5%)¹⁹⁾に近い。一方、光励起による結合の切断と再配列は光誘起欠陥に関連する物性変化の説明で示唆されていたが⁷⁾、実際、Seにおける低温でのEXAFSの実験結果などから2配位Seが光励起によって局所的に3配位のSeに移ることが示されているので³⁸⁾、TBMD計算はPDやPVDと共に光誘起欠陥の研究にも有用と思われる。

3.3 巨視的な光体積変化とTBMD計算との関係

実際に観察されるPDやPVCは巨視的スケールでの協同現象であろう。試みに5個の電子、5個の正孔をこの系に付与してみた。Se鎖内での結

合切断と Se 鎖間の結合生成は 1 個の電子(正孔)の場合と同様に起きるが, 5 個の電子励起の場合, 結合切断は Se_3 サイトだけでなく正規の Se_2 サイトでも起きる. 同様に, 正孔励起の場合, 結合生成は C_1 と C_2 の所だけでなく, C_2 と C_2 の間でも起きる. したがって, 光膨張は励起する電子数, 光収縮は正孔数に比例すると仮定しても良いかも知れない. 膨張を d_+ , 収縮を d_- とし, 励起する電子, 正孔数をそれぞれ, n_e, n_h と書くと, これらはそれぞれ $d_+ = \beta_+ n_e, d_- = \beta_- n_h$ で与えられる. ここで, $\beta_+ (\beta_-)$ は電子(正孔)励起に対する平均膨張(収縮)を示す. 時間に依存する厚み変化 $\Delta(t)$ は次式で与えられる.

$$\Delta(t) = (\beta_+ - \beta_-) n(t) = \beta_\Delta n(t), \quad (3)$$

ここで, $n_e(t) = n_h(t) = n(t)$ とし, β_Δ は対象となるカルコゲナイドガラスによって決まる特性定数と考える.

光キャリアの時間変化は次式で与えられる:

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = G - R n_e(t) n_h(t), \quad (4)$$

ここで, G は単位時間当たりのフォトン数, R は光励起された電子と正孔の再結合定数である. $\Delta(t)$ は $n_e(t) = n_h(t) = n(t)$, $\bar{G} = G\beta_\Delta, \bar{R} = R/\beta_\Delta$ を用いて書き直すと,

$$\frac{d\Delta(t)}{dt} = \bar{G} - \bar{R}\Delta^2(t), \quad (5)$$

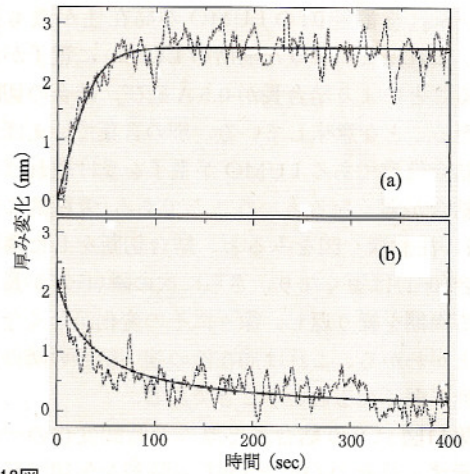
で与えられる. この非線形微分方程式の解は次式となる.

$$\Delta(t) = \sqrt{\frac{\bar{G}}{\bar{R}}} \tanh(\sqrt{\bar{G}\bar{R}} t). \quad (6)$$

光を遮断すると(5)式の右辺第一項目がなくなるので, 解は

$$\Delta(t) = \frac{a}{a\bar{R}t + 1}, \quad (7)$$

となる. ここで a は初期値(つまり(6)式の十分な時間経過後の飽和値)である. 第13図に Se において観察された実験結果(点線)¹⁹⁾ とモデル計算(実線)の比較を示す. 適当なパラメータ ($\bar{G} = 0.072 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}, \bar{R} = 0.011 \text{ nm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, a = 2.16 \text{ nm}$) のもとで, 実験結果と良く合うことがわかる. 高さ変化(ここでの $\Delta(t)$ に対応)は, §2.2 で述べたように, 経験的に(1)式に従うが, ここで得た(6)式



第13図

Se において観察された実験結果(点線)とモデル計算(実線).

がある条件化で(1)式に近いものと思われる.

Se において 300 K の温度では膨張が光を遮断すると元に戻る(光黒化も同様)が, 100 K 付近の低温では光黒化は光を切っても元に戻らない(準安定). これが従来から“光黒化”と呼ばれてきた準安定成分で, ガラス転移近傍のアニールによって元に戻る. 20 K における光膨張を計算した TBMD 計算では励起をやめると元の状態に戻る. この点はまだ検討を要する. 一方, As_2Se_3 などでは室温近傍でさえ光遮断後にかなりの光黒化成分が残っている^{6,7,20)}. TBMD 計算は今のところ 2 元系の As_2Se_3 などで行うのが困難であるが, Se が光遮断後に元に戻る(第13図(b)), 2 元系では戻らない理由が“協同現象”の複雑さと関係するものと思われる.

§4 むすび

カルコゲナイドガラスの代表的材料である Se の光膨張を中心とした最近の話題を実験と理論の両面から紹介した. 光黒化(バンドギャップ変化による)はカルコゲナイドガラス材料の特徴であるが, 光膨張との因果関係はあるものと考えられてきた. しかし, 光黒化と光膨張の直接的(一対一)の関係は, 同時その場観察の結果, 無いことがわかった. 本稿で取り上げた Se 以外のカルコ

ゲナイドガラスでは、これら二つの光誘起現象は光照射中にだけ存在する過渡的成分と光遮断後にも残る準安定成分があるが、Seでは300 Kではほとんどが過渡的成分である。

強結合近似分子動力学(TBMD)法では比較的多数の原子系を扱うことができ、この方法をSeに適用し、光(電子)励起で生じる変化を構造の観点から議論できるようにした。その結果、光励起によって激しく結合の組み替えなどが生じることや、光膨張と光収縮が同時に起きることを予言した。ただし、これまでの計算では光膨張と光黒化の関係をまだ明らかにしていない。電子状態の“同時計算”に苦戦しているからである。現時点では、第1図に示した“三角関係”のうち、(1)の関係である光黒化と光体積変化の直接関係は理論計算上明確となっていない(前述のように実験からは直接関係のないことが示されている)。

われわれの今後の課題は、電子状態の同時計算をうまくやり遂げ、(1)の関係を理論上で検証することである。さらに、光膨張、収縮に関するTBMD計算結果は欠陥生成と絡んでいるので、第1図に示したような“三角関係”の他の2辺である、(2)光黒化と光欠陥生成、(3)光体積変化と光欠陥生成との相互関係に言及できるはずである。現在、(2)の関係を実験からはっきりさせるため同時その場観察の準備を進めている。(3)の關係に触れる実験の報告はカルコゲナイドガラスに関してはないが、アモルファスシリコンではごく微量の光体積変化が観察され³⁹⁾、欠陥生成との関係が議論されている⁴⁰⁾。

Seを含むカルコゲナイドガラスは“ランダム系”の固体物理という基礎学問からの興味はもちろんのこと、DVDなどでの市場における活躍も大きい^{2-4,41)}。太陽電池や薄膜トランジスタ(TFT)などで活躍のアモルファスシリコン系材料⁴²⁾に決して負けてはいない。それゆえカルコゲナイド材料の応用研究も活発に行われており、たとえば田中(北大)らの論文⁴³⁾(DVDは光メモリでメモリ容量は書き込み波長の制限を受ける。これに対して、電氣的書き込み方式では1 TB程度のメモリ容量を実現できる可能性をAFMなどを用いて示した)が材料科学部門の最近1年でのトップレベ

ルの引用数(Thomson Essential Science Indicators, 2007年)を獲得したことに現れている。

多くの問題を議論していただいている森垣和夫名誉教授(東大)、青木彪名誉教授(東京工芸大)、田中啓司教授(北大)に感謝する。理論計算の共同研究者である、D. G. Pettifor教授(Oxford大)、K. Kohary(Oxford大)、J. Hegedus(Marburg大、現Cambridge大)博士に感謝する。実験研究では池田豊博士(YMシステムズ株式会社)らをはじめ、岐阜大学大学院生の奮闘に感謝する。TBMD計算は東京工芸大学のスーパーコンピュータを使用させていただいた。

本研究の一部はOTKA Fund(T043231, T048699)、科学研究費(日本学術振興会)、ハンガリー—英国とハンガリー—日本政府間科学技術協力プロジェクト(GB-17/03, JAP-8/02)の援助で行われた。関係各機関に感謝する。

【参考文献】

- 1) 細野秀雄: セラミックス 42 (2007) 2.
- 2) 谷岡健吉: NHK 技研 R&D, No. 68 (2001) 18.
- 3) J. A. Rawlands and S. O. Kasap: Physics Today 50 (1997) 24.
- 4) たとえば、N. Yamada, E. Ohno, K. Nisiuchi, N. Akahira, and M. Takao: J. Appl. Phys. 69 (1991) 2849; 寺尾元康: 応用物理 68 (1999) 1144.
- 5) K. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids 35 & 36 (1980) 1023.
- 6) Ke. Tanaka: Rev. Solid State Sci. 4 (1990) 641.
- 7) K. Shimakawa, A. V. Kolobov, and S. R. Elliott: Adv. Phys. 44 (1995) 475.
- 8) 嶋川晃一: 固体物理〈アモルファス半導体と関連物質〉特集号 37 (2002) 976.
- 9) Y. Sakaguchi and K. Tamura: J. Material Sci. Materials in Electronics (印刷中).
- 10) Y. Kuzukawa, A. Ganjoo, K. Shimakawa, and Y. Ikeda: Philos. Mag. B 79 (1999) 249.
- 11) 森垣和夫: 固体物理〈アモルファス半導体と関連物質〉特集号 37 (2002) 941.
- 12) K. Morigaki: Physics of Amorphous Semiconductors (World Scientific & Imperial College Press, London, 1999) p. 231.
- 13) Jai Singh and K. Shimakawa: Advances in Amorphous Semiconductors (GRS Press, London and New York, 2003) p. 277.
- 14) A. Ganjoo, Y. Ikeda, and K. Shimakawa: Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2119.
- 15) Y. Ikeda and K. Shimakawa: Chalcogenide Letters 2 (2005) 125; J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 1582.
- 16) J. Hegedus, K. Kohary, D. G. Pettifor, K. Shimakawa, and S. Kugler: Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 206803.

- 17) Ke. Tanaka, Phys. Rev. B **57** (1998) 5163.
- 18) K. Shimakawa, N. Yoshida, A. Ganjoo, Y. Kuzukawa, and J. Singh: Philos. Mag. Lett. **77** (1998) 153.
- 19) Y. Ikeda and K. Shimakawa: J. Non-Cryst. Solids **338-340** (2004) 539.
- 20) A. Ganjoo, K. Shimakawa, H. Kamiya, E. A. Davis, and Jai Singh: Phys. Rev. B **62** (2000) R14601.
- 21) 池田 豊: “カルコゲナイドガラスの光誘起体積変化と光黒化: その場同時観察”, 工学博士論文(岐阜大学)2007年1月.
- 22) K. Shimakawa and Y. Ikeda: J. Optoelectronics and Adv. Materials (Prof. Grigorovici 95 year memorial issue) **8** (2006) 2097.
- 23) H. Hisakuni and Ke. Tanaka: Science **270** (1995) 974.
- 24) Kugler Sandor(嶋川晃一訳): 固体物理 **35** (2000) 783.
- 25) L. Verlet: Phys. Rev. **159** (1967) 98.
- 26) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2471.
- 27) C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. T. Chan: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 611.
- 28) I. Kwon, R. Biswas, C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. M. Soukoulis: Phys. Rev. B **49** (1994) 7242.
- 29) K. Kohary and S. Kugler: J. Non-Cryst. Solids **266-269** (2000) 746.
- 30) I. Laszlo: Europhysics Lett. **44** (1998) 741.
- 31) T. Uchino, D. C. Clary, and S. R. Elliott: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 3305.
- 32) 内野隆司: 固体物理〈アモルファス半導体と関連物質〉特集号 **37** (2002) 965.
- 33) M. Frumar, A. P. Firth, and A. E. Owen: Philos. Mag. B **50** (1984) 463.
- 34) F. Shimojyo, K. Hoshino, and Y. Zempo: J. Phys. Condens. Matter **10** (1998) L177.
- 35) S. Kugler, K. Kohary, and J. Hegedus: *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, Edited by Jai Singh (John Wiley & Sons, Chichester, 2006) p. 143; K. Kohary and S. Kugler: Phys. Rev. B **63** (2001) 193404.
- 36) K. Kohary and S. Kugler: Mol. Simul. **30** (2004) 17.
- 37) D. Molina, E. Lomba, and M. Alvarez: Phys. Rev. B **60** (1999) 6372.
- 38) A. V. Kolobov, H. Oyanagi, K. Tanaka, and Ke. Tanaka: Phys. Rev. B **55** (1997) 726.
- 39) 吉田憲充, 傍島 清, 野々村修一: 固体物理〈アモルファス半導体と関連物質〉特集号 **37** (2002) 933.
- 40) 嶋川晃一, 野々村修一, 清水耕作: 応用物理 **68** (1999) 829.
- 41) 田中啓司: 固体物理〈アモルファス半導体と関連物質〉特集号 **37** (2002) 983.
- 42) 松田彰久: 固体物理〈アモルファス半導体と関連物質〉特集号 **37** (2002) 949.
- 43) K. Tanaka, T. Gotoh, and K. Sugawara: J. Optoelectronics and Advanced Materials **6** (2004) 1133.

金属物理 — 材料科学の基礎 —

アグネ技術センター 発行

藤田英一 著, A5判・並製・659頁, 定価 5,775円(本体 5,500円)

第1章 金属物理学小史—序論に替えて—/第2章 金属結合について/第3章 規則格子/第4章 合金の平衡状態図/第5章 析出・時効と相分離/第6章 点欠陥/第7章 拡散/第8章 焼結と表面・界面/第9章 結晶学と回折現象/第10章 転位論/第11章 液体とアモルファス物質/第12章 マルテンサイト変態/第13章 照射損傷/第14章 電子顕微鏡像/第15章 金属の電子論/第16章 電気伝導と超伝導/第17章 磁性体

金属物理学の歩み — 転位論研究の発展を中心として —

橋口隆吉 著 A5判・並製・305頁, 定価 3,150円(本体 3,000円)

金属物理学, とくに格子欠陥研究をわが国へ紹介した故人の, 戦前から戦後にかけて発表された膨大な著作の一部をまとめた。格子欠陥を中心とした金属物理学の流れを知る上で, 貴重な資料といえよう。

金属物理と“金属物理”と私/金属組織学/金属に於ける拡散(「位置交換反応」)/「金属」「金属物理」「固体物理」から 原子核物理学の冶金への応用 —1949年—金属物理学の展望 国際理論物理学会議は金属工学者に何を与えたか 結晶塑性学のパイオニア故山口珪次博士 金属の内部摩擦を考える—日本学士院賞受賞によせて— いま私は…核融合に明け暮れる毎日 放射線による金属結晶の損傷 内部摩擦測定法 過去を“記憶”する金属/「転位論ゼミナール」のころ/金属物理学研究のあゆみ/収録文献解説/あとがき/資料

回折結晶学と材料科学 — 仙台スクール40年の軌跡 —

東北大学金属材料研究所小川四郎研究室成果刊行会 編, B5判・310頁, 定価 7,350円(本体 7,000円)